



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application: 2000年12月 5日

出願番号
Application Number: 特願2000-370340

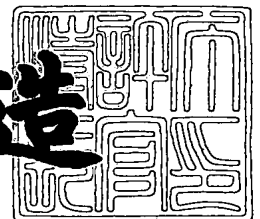
[ST.10/C]: [JP2000-370340]

出願人
Applicant(s): 日本リーロナル株式会社

2002年 3月15日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2002-3016973

【書類名】 特許願
【整理番号】 NP-18-7
【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県大宮市吉野町 2 - 2 6 9 - 4 日本リーロナル
株式会社技術研究所内

【氏名】 土田 秀樹

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県大宮市吉野町 2 - 2 6 9 - 4 日本リーロナル
株式会社技術研究所内

【氏名】 今成 眞明

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県大宮市吉野町 2 - 2 6 9 - 4 日本リーロナル
株式会社技術研究所内

【氏名】 蓬田 浩一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市真上町 5 丁目 3 8 - 3 4

【氏名】 繩舟 秀美

【特許出願人】

【識別番号】 591138566

【氏名又は名称】 日本リーロナル株式会社

【代理人】

【識別番号】 100073139

【弁理士】

【氏名又は名称】 千田 稔

【選任した代理人】

【識別番号】 100101281

【弁理士】

【氏名又は名称】 辻永 和徳

【選任した代理人】

【識別番号】 100112586

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 幸治

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011796

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非帯電性樹脂複合材料および該樹脂複合材料の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオン交換基導入剤で処理された樹脂基体の表面を金属イオン含有液で処理して金属イオンを導入し、該金属イオンを転化することにより得られる、樹脂基体の表面に金属元素含有成分を有する樹脂複合材料であって、

該樹脂複合材料の表面抵抗値/該金属元素含有成分の抵抗率の値が $10^{12} \sim 10^{17}$ ($1 / (\square \cdot \text{cm})$)であることを特徴とする非帯電性樹脂複合材料。

【請求項2】 樹脂複合材料の表面抵抗値が $10^6 \sim 10^{11} \Omega / \square$ である請求項1記載の非帯電性樹脂複合材料。

【請求項3】 金属元素含有成分が金属、金属ヒ化物、金属アンチモン化物、金属セレン化物、金属テルル化物、金属硫化物および金属酸化物からなる群から選択される、請求項1または2に記載の非帯電性樹脂複合材料。

【請求項4】 金属元素がV、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ga、As、Se、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sb、Te、Os、Ir、Pt、Au、Hg、PbまたはBiおよびそれらの混合物から選択される金属元素である、請求項1～3の何れか1項記載の非帯電性樹脂複合材料。

【請求項5】 樹脂がエポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ビニル樹脂、フェノール樹脂、ナイロン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリプロピレン樹脂、フッ素系樹脂またはABS樹脂、およびこれらの混合物からなる群から選択される樹脂である、請求項1～4の何れか1項記載の非帯電性樹脂複合材料。

【請求項6】 (1) 樹脂基体をイオン交換基導入剤で処理する工程、(2) 金属イオン含有液で処理する工程、および(3) 転化処理により樹脂表面に金属元素含有成分を導入する工程を含む、請求項1～5の何れか1項記載の非帯電性樹脂複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、樹脂基体の表面に金属元素含有成分を有する非帯電性樹脂複合材料

および前記樹脂複合材料の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂等からなる、電子部品を構成する樹脂基体や、ABS樹脂、メタクリル酸メチル、ポリエチレン、塩化ビニル等の樹脂からなる基体は電気の不良導体であるので、摩擦等によって帯電し易い。帯電した基体においては、帯電によって生じた静電気を放電することにより基体が損傷したり、静電気により、基体上に塵や埃が付着し易くなる。このため、該樹脂基体の加工が困難になるという問題があり、特に、基体の微細な損傷や、微細な塵、埃も許されないような精密部品の製造において顕著である。また、加工後の樹脂製品においても、帯電による塵、埃の付着が望まれない製品は多い。

樹脂基体における帯電を防止するためには、電荷の分離が起きないようにするのが最良であるが、帯電機構に不明な点が多い現状では、この観点からの問題の解決は困難である。そこで、電荷の分離によって形成される局所的な電場を小さくするために、高誘電率の物質で表面を覆ったり、あるいは分離電荷の漏れ速度を大きくすることを目的として近傍の空気をイオン化したり、誘電率の大きな物質で表面を覆うことにより帯電を防止することが行われている。

【0003】

帯電防止方法としては、一時的帯電防止方法と永久的帯電防止方法があり、一時的除電方法としては、表面活性剤またはそれを主体としたものを塗布することにより、基体表面上の吸湿性を増大させ、これにより表面の抵抗を低下させるという方法と、空気イオン化法があるが、いずれも耐久性に乏しいという問題があるため、加工中の一定時間において効果を奏させることにより、加工上の困難を排除するという目的のみに使用されている。

永久的帯電防止方法としては、銀、銅粉のような導電性物質を樹脂基体に導入する方法がある。導電性物質を樹脂基体に導入する1態様としては、導電性物質を樹脂基体に混入させる方法がある。この場合には、樹脂基体の特性である導電率の低さなど、樹脂基体本来の特性が失われる可能性があり、樹脂基体の特性を維持しつつ金属を混入させるのは、金属の混入量だけでなく、金属の粒子径や、

分布状態も重要となり、これらを制御しつつ金属を混入させ、所望の性質の樹脂基体を得るのは非常に困難である。

【0004】

また、導電性物質を樹脂基体に導入する他の態様としては、樹脂基体表面に金属を導入する方法があり、この導入方法としては、金属蒸着法、キャスト法、めっき法等が使用されている。樹脂基体表面上に金属を導入する際には、樹脂基体と金属の密着性と、金属の導入量が問題となるが、これらの方法では、必ずしも密着性良く金属を導入できるわけではなく、また、帯電を除くには充分であり、かつ、基体表面上の低い導電率を一定以上にすることのない様な量で金属を導入するのは困難である。

【0005】

例えば、樹脂基体を構成する樹脂がポリイミド樹脂の場合には、アンカー効果を生じさせる凹凸が形成し難いので、他の樹脂よりも十分な密着性を得るのが困難である。また、ABS樹脂の場合には、クロム酸-硫酸の混合溶液でエッチングすることで、ブタジエン粒子が優先的に溶出して丸い凹痕を形成することでアンカー効果を生じさせ密着性を向上させることが可能であり、エポキシ樹脂やポリイミド樹脂の場合には、過マンガン酸溶液等によりエポキシ樹脂をエッチングし表面に凹凸を付けることで密着性を向上させることが可能である。しかし、これら、前処理としての表面のエッチングを行った後、従来から広く利用されている無電解めっき法により金属を導入したとしても、低い導電率を一定以上にすることなく、かつ帯電を防止できる程度の極微量の金属を導入させることは極めて困難である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

このため、樹脂基体が本来的に有する低い導電率を一定以上にすることなく、樹脂基体の帯電を防止できる程度の極微量の金属元素含有成分を、樹脂基体表面上に導入する方法が強く要望されている。

また、樹脂基体の表面上に、低い導電率を一定以上にすることなく、樹脂基体の帯電を防止できる程度の極微量の金属元素含有成分を有する、非帯電性樹脂複

合材料が望まれている。

【0007】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであって、本発明は、樹脂基体の表面上に、密着性に優れた状態で、金属元素含有成分を、樹脂基体表面上の低い導電率を一定以上にすることなく、樹脂基体の帯電を防止できる程度に有する樹脂複合材料を提供することを目的とし、さらに、イオン交換基導入剤処理および金属元素を含有する液体系を使用した比較的簡単な処理工程によって、前記樹脂複合材料を形成する方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、イオン交換基導入剤で処理された樹脂基体の表面を金属イオン含有液で処理して金属イオンを導入し、該金属イオンを転化することにより得られる、樹脂基体の表面に、樹脂基体が本来的に有する低い導電率を一定以上にすることなく、帯電防止可能な程度の導電率を有するように、一定の範囲の抵抗率の金属元素含有成分を一定量有する非帯電性樹脂複合材料を提供する。

また、本発明は、(1)樹脂基体をイオン交換基導入剤で処理する工程、(2)金属イオン含有液で処理する工程、および(3)転化处理により樹脂表面に金属元素含有成分を導入する工程を含む、前記非帯電性樹脂複合材料の形成方法を提供する。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明は、イオン交換基導入剤で処理された樹脂基体の表面を金属イオン含有液で処理して金属イオンを導入し、該金属イオンを転化することにより得られる、樹脂基体の表面に金属元素含有成分を有する樹脂複合材料であって、該樹脂複合材料の表面抵抗値/該金属元素含有成分の抵抗率の値が $10^{12} \sim 10^{17}$ ($1 / (\Omega \cdot \text{cm})$)であることを特徴とする非帯電性樹脂複合材料を提供するものであり、以下、本発明を詳述する。

本発明における「抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)」とは、電気伝導率の逆数であり、金属元素含有成分は本来的に特定の値の抵抗率を有する。

また、「表面抵抗値 (Ω/\square)」とは、測定する部分が、幅=1mm、長さ=5mmになるように導電性塗料を塗布し、導電性塗料を塗布していない部分(長さ5mmなる部分)で抵抗値Rを測定した場合、次式によって算出される。

$$\text{表面電気抵抗値 } (\Omega/\square) = R (\Omega) \times \text{幅 (mm)} / \text{長さ (mm)}$$

【0010】

本発明においては、「樹脂複合材料の表面抵抗値/金属元素含有成分の抵抗率」の値を限定することにより、樹脂複合材料の表面上に存在する金属元素含有成分の量が限定されることとなる。この値は好ましくは、 $10^{12} \sim 10^{17}$ ($1/(\square \cdot \text{cm})$) であり、より好ましくは、 $10^{13} \sim 10^{15}$ ($1/(\square \cdot \text{cm})$) である。

本発明における「樹脂複合材料が非帯電性である」とは、樹脂基体が本来的に有する高い表面抵抗性を一定以下にすることなく、帯電防止可能な程度の表面抵抗性を有することをいう。好ましくは、本発明の非帯電性樹脂複合材料は表面抵抗値が $10^6 \sim 10^{11} \Omega/\square$ であり、より好ましくは、 $10^7 \sim 10^9 \Omega/\square$ である。

【0011】

本発明の樹脂複合材料に使用可能な樹脂基体は、使用目的に応じた適度な物性、例えば、強度、耐腐食性等を有する樹脂基体であれば、任意の樹脂からなる、任意の形状の樹脂基体であることができ、特に限定されるものではない。また、本発明で使用可能な樹脂基体は、樹脂成型物に限定されず、樹脂間にガラス繊維強化材等の補強材を介在させた複合物であってもよく、或いはセラミックス、ガラス、金属等の各種の素材からなる基材に樹脂による皮膜を形成したものであってもよい。

樹脂基体には任意の樹脂が使用可能であり、例えば、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、分岐低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン等のポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリブタジエン、ポリブテン樹脂、ポリブチレン樹脂、ポリスチレン樹脂等のポリオレフィン樹脂；ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリ塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体樹脂、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、テトラフ

ルオロエチレンなどのハロゲン含有樹脂；AS樹脂；ABS樹脂；MBS樹脂；ポリビニルアルコール樹脂；ポリアクリル酸メチルなどのポリアクリル酸エステル樹脂；ポリメタアクリル酸メチルなどのポリメタアクリル酸エステル樹脂；メタアクリル酸メチルスチレン共重合体樹脂；無水マレイン酸-スチレン共重合体樹脂；ポリ酢酸ビニル樹脂；プロピオン酸セルロース樹脂、酢酸セルロース樹脂等のセルロース樹脂；エポキシ樹脂；ポリイミド樹脂；ナイロンなどのポリアミド樹脂；ポリアミドイミド樹脂；ポリアリレート樹脂；ポリエーテルイミド樹脂；ポリエーテルエーテルケトン樹脂；ポリエチレンオキサイド樹脂；PET樹脂などの各種ポリエステル樹脂；ポリカーボネート樹脂；ポリサルホン樹脂；ポリビニルエーテル樹脂；ポリビニルブチラール樹脂；ポリフェニレンオキサイドなどのポリフェニレンエーテル樹脂；ポリフェニレンサルファイド樹脂；ポリブチレンテレフタレート樹脂；ポリメチルペンテン樹脂；ポリアセタール樹脂；塩ビ-酢ビコポリマー；エチレン-酢ビコポリマー；エチレン-塩ビコポリマー；等およびこれらのコポリマーならびにブレンドのような熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂；キシレン樹脂；グアナミン樹脂；ジアリルフタレート樹脂；ビニルエステル樹脂；フェノール樹脂；不飽和ポリエステル樹脂；フラン樹脂；ポリイミド樹脂；ポリウレタン樹脂；マレイン酸樹脂；メラミン樹脂；尿素樹脂；等の熱硬化性樹脂、並びにこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。好ましい樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ビニル樹脂、フェノール樹脂、ナイロン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリプロピレン樹脂、フッ素系樹脂、ABS樹脂が挙げられ、より好ましくは、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、フッ素系樹脂、ABS樹脂であり、さらにより好ましくは、エポキシ樹脂、およびポリイミド樹脂である。また、樹脂基体は、単独の樹脂からなるものであってもよく、また複数の樹脂からなるものでもよい。また、イオン交換基導入剤で処理される表面が樹脂基体であればよく、他の基体上に樹脂が塗布、または積層されたような複合物であっても良い。

【 0 0 1 2 】

本発明の樹脂複合材料における金属元素含有成分とは、金属または金属化合物をいう。金属は単一の金属元素からなる金属であっても良いし、2以上の金属元

素からなる合金であっても良い。金属としては、前記合金は複数の金属元素が固溶体を形成した状態または各金属元素からなる成分金属の混合体である非晶体を形成した状態、およびこれらが組み合わさった状態のいずれの状態であっても良い。金属化合物とは、複数種類の金属元素が金属間化合物を形成した化合物、および金属元素の1種類以上と金属元素以外の元素1種類以上からなる化合物をいう。金属元素含有成分に含まれる金属化合物は1種類であっても良いし、複数種類であっても良い。金属元素とは、単体が金属である元素をいい、例えば、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sb、Te、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Tl、Pb、Bi、Po等が挙げられる。

【0013】

金属元素含有成分が金属の場合には、該金属としては、金属Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sb、Te、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Tl、Pb、BiまたはPo、およびこれらの合金からなる群から選択される金属が好ましい。より好ましくは、金属は、金属V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ga、As、Se、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sb、Te、Os、Ir、Pt、Au、Hg、PbまたはBi、およびこれらの合金からなる群から選択される金属である。さらにより好ましくは、金属は、金属V、Mn、Co、Ni、Cu、Ga、As、Se、Mo、Pd、Ag、In、Sb、Te、Pt、Au、HgまたはBi、およびこれらの合金からなる群から選択される金属である。最も好ましくは、金属は、金属Co、Ni、Cu、Pd、Ag、PtまたはAu、およびこれらの合金からなる群から選択される金属である。

【0014】

金属化合物とは、複数種類の金属元素が金属間化合物を形成した化合物、および金属元素の1種類以上と金属元素以外の元素1種類以上からなる化合物である。本発明において金属元素含有成分として使用可能な金属化合物としては、樹脂

基体上に導入された場合に、非帯電性を示すものであれば、任意の金属化合物を使用することができる。例えば、GaAs、InAsをはじめとする金属ヒ化物；GaSb、InSbをはじめとする金属アンチモン化物；ZnSe、CdSe、HgSeをはじめとする金属セレン化物；CdTe、HgTeをはじめとする金属テルル化物；CuS、PdS、CdS、ZnS、AgSをはじめとする金属硫化物；Fe₂O₃、Fe₃O₄、CrO、Co-Ni-O、MnO-ZnO-Fe₂O₃をはじめとする金属酸化物；金属水酸化物；金属窒化物；金属ケイ化物；金属ホウ化物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0015】

本発明においては、樹脂基体に使用される上述の樹脂と金属元素含有成分中の上述の金属または金属化合物を任意に選択することができる。金属元素含有成分が金属の場合には、樹脂と金属の組み合わせは、好ましくは、樹脂がエポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ビニル樹脂、フェノール樹脂、ナイロン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリプロピレン樹脂、フッ素系樹脂またはABS樹脂、およびこれらの混合物からなる群から選択される樹脂であり、金属が金属V、Mn、Co、Ni、Cu、Ga、As、Se、Mo、Pd、Ag、In、Sb、Te、Pt、Au、HgまたはBi、およびこれらの合金からなる群から選択される金属である。より好ましくは、樹脂はエポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ビニル樹脂、フェノール樹脂、ナイロン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリプロピレン樹脂またはABS樹脂、およびこれらの混合物からなる群から選択される樹脂であり、金属が金属V、Mn、Co、Ni、Cu、Ga、As、Se、Mo、Pd、Ag、In、Sb、Te、Pt、Au、HgまたはBi、およびこれらの合金からなる群から選択される金属である。さらにより好ましくは、樹脂はエポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂またはABS樹脂、およびこれらの混合物からなる群から選択される樹脂であり、金属は金属V、Mn、Co、Ni、Cu、Ga、As、Se、Mo、Pd、Ag、In、Sb、Te、Pt、Au、HgまたはBi、およびこれらの合金からなる群から選択される金属である。

【0016】

金属元素含有成分が金属硫化物の場合には、樹脂と金属硫化物の組み合わせは、好ましくは、樹脂がエポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、フッ素系樹脂またはABS樹脂、およびこれらの混合物からなる群から選択される樹脂であり、金属硫化物がCuS、CdS、ZnS、PdS、Ag₂S、As₄S₄、As₂S₃、As₂S₆、TeSおよびTeS₃、ならびにこれらの混合物からなる群から選択される金属硫化物である。より好ましくは、樹脂はエポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂またはABS樹脂、およびこれらの混合物からなる群から選択される樹脂であり、金属硫化物がCuS、CdS、ZnS、PdSまたはAg₂S、およびこれらの混合物からなる群から選択される金属硫化物である。

【0017】

金属元素含有成分が金属酸化物の場合には、樹脂と金属酸化物の組み合わせは、好ましくは、樹脂がエポキシ樹脂、ポリイミド樹脂またはフッ素系樹脂、およびこれらの混合物からなる群から選択される樹脂であり、金属酸化物はFeO、NiO、CoOまたはMnO、およびこれらの混合物からなる群から選択される金属酸化物である。より好ましくは、樹脂はエポキシ樹脂またはポリイミド樹脂、およびこれらの混合物からなる群から選択される樹脂であり、金属酸化物はFeO、NiO、CoOまたはMnO、およびこれらの混合物からなる群から選択される金属酸化物である。

【0018】

本発明における、非帯電性樹脂複合材料における金属元素含有成分の導入量は、前述のように、該樹脂複合材料の表面抵抗値/該金属元素含有成分の抵抗率の値が一定範囲となるように、好ましくは、 $10^{12} \sim 10^{17}$ ($1 / (\square \cdot \text{cm})$)、より好ましくは、 $10^{13} \sim 10^{15}$ ($1 / (\square \cdot \text{cm})$) となるように導入される。よって、樹脂複合材料表面に存在する金属元素含有成分の重量は、該金属元素含有成分の抵抗率に応じて変化することとなる。例えば、金属元素含有成分が銅の場合には、好ましくは、 $0.005 \sim 5 \text{ g/m}^2$ 表面積であり、好ましくは $0.01 \sim 0.3 \text{ g/m}^2$ 表面積である。

【0019】

本発明の非帯電性樹脂複合材料において樹脂基体上に導入される金属元素含有成分は、非帯電性を示す限りは、任意の状態では基体上に存在することが可能である。例えば、金属元素含有成分は微細な粒子として基体表面上にそれぞれ離れて存在していても良いし、皮膜、または、網状構造となっているものでも良いし、これらが混在して存在していても良い。

また、粒子状となる場合の粒子の分布状態および粒子径など、皮膜を形成する場合の皮膜の厚さ等の諸形態は、導入される金属元素含有成分の導電率に応じて、適宜設定されることとなる。金属元素含有成分の導入状態は、後述する該非帯電性樹脂複合材料の製造方法である、(1)樹脂基体をイオン交換基導入剤で処理する工程、(2)金属イオン含有液で処理する工程、および(3)転化処理により樹脂表面に金属元素含有成分を導入する工程を含む方法の工程(1)～(3)の各条件を変えることによって調節することが可能である。

【0020】

本発明の非帯電性樹脂複合材料においては、樹脂基体上に導入される金属元素含有成分は、従来の無電解めっきにより導入された場合と比較して、より均一な分布状態を有しており、また、基体樹脂に対する密着性にも優れる。また、金属元素含有成分が皮膜を形成する場合には、形成された皮膜の膜厚は従来法に比較してより均一である。理論により拘束されることは望むものではないが、本発明の樹脂複合材料における、金属元素含有成分の密着性の向上、分布の均一性および膜厚の均一性は、樹脂基体上に分子レベルで、金属元素含有成分のもととなる金属イオンの導入部位を均一に導入することに起因するものと考えられる。

【0021】

上述の本発明に係る樹脂複合材料は、(1)樹脂基体をイオン交換基導入剤で処理する工程、(2)金属イオン含有液で処理する工程、および(3)転化処理により樹脂表面に金属元素含有成分を形成させる工程を含む方法によって製造できる。以下、これら各工程について詳細に説明する。

工程(1)：本発明の樹脂複合材料の形成方法では、先ず、樹脂基体がイオン交換基導入剤で処理される。このイオン交換基導入剤処理によって、イオン交換能を有する基の導入が起こる。本発明においては、樹脂に導入されたイオン交換

能を有する基が、工程（2）においてイオン交換を行うものと考えられる。

工程（1）におけるイオン交換基導入剤処理は、樹脂基体に、イオン交換基導入剤を接触させることにより行われる。接触の方法および時間、接触温度などは、樹脂基体に所望の量のイオン交換能を有する基が導入され、かつ樹脂基体が損傷しないような条件に適宜設定される。接触の方法としては、例えば、浸漬等が挙げられるがこれに限定されるものではない。本発明における工程（1）においては、イオン交換基導入剤処理が行われるが、該処理は1回でも良いし、同一または異なる導入剤を使用して複数回の処理が行われても良い。

【0022】

本発明におけるイオン交換基導入剤としては、樹脂基体にイオン交換能を有する基を導入可能な任意の薬剤が含まれ、好ましくは、ルイス酸またはルイス塩基が挙げられるがこれに限定されるものではない。より好ましくは、イオン交換基導入剤は、硫酸、発煙硫酸、三酸化硫黄、クロロ硫酸、塩化スルフルルなどのスルホン化剤；塩酸、硝酸、酢酸、ギ酸、クエン酸、乳酸等の酸；並びに水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等のアルカリ；およびこれら以外のアミノ化剤、ニトロ化剤、シアノ化剤、酸化剤等が挙げられる。さらにより好ましくは、硫酸、水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウムである。該イオン交換基導入剤処理によって導入されるイオン交換能を有する基は、カチオン交換基およびアニオン交換基のいずれであっても良く、例えば、カルボキシル基、チオカルボキシル基、ジチオカルボキシル基、スルホ基（スルホン酸基）、スルフィノ基、スルフェノ基、ハロホルミル基、カルバモイル基、ヒドラジノカルボニル基、アミノ基、シアノ基、ニトリロ基、イソシアン基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、ホルミル基、水酸基、カルボニル基、チオホルミル基、チオキソ基、メルカプト基、ヒドロピルオキシシル基、アミノ基、イミノ基、ヒドラジノ基、ジアゾ基、アジド基、ニトロ基、ニトロソ基等が挙げられるがこれらに限定されない。好ましくは、イオン交換能を有する基はカルボキシル基、水酸基、カルボニル基、アミノ基、イミノ基、シアノ基、ニトロ基、スルホ基である。より好ましくは、カルボキシル基、水酸基、スルホ基である。カチオン交換基の場合は、工程（2）において、カチオンである金属イオンでイ

オン交換され、アニオン交換基の場合は、工程（2）において、アニオンである金属イオンでイオン交換される。

【0023】

例えば、イオン交換基導入剤として硫酸が使用される場合には、導入剤の濃度は一般に、5～17.5M、好ましくは、15～17Mの濃度で使用する事が適当である。5M未満では、処理に時間がかかり好ましくない。一方、17.5Mよりも濃度が高くなると、非導電性物質への反応が激しくなり素地を大きく変化させるので好ましくない。処理温度は、一般に、20～90℃、好ましくは40～70℃である。処理時間は、通常、30秒～30分、好ましくは、2分～20分が適当である。

【0024】

また、イオン交換基導入剤として、水酸化カリウムや水酸化ナトリウムの水溶液などのアルカリ溶液が使用される場合には、アルカリ溶液の濃度は、0.1～10M、好ましくは1～5Mである。10M以上では、非導電性物質へのアタックが強くなりすぎ、非導電性物質の劣化を引き起こし易い。アルカリ処理における溶媒は、水およびアルコールが使用できる。処理温度は、10℃～80℃、好ましくは、25℃～50℃であり、処理時間は、30秒～10分がよく、好ましくは、2分～5分である。アルコールを溶媒として用いた場合は、より低いアルカリ濃度、より低い温度、および/またはより短い時間で、水を溶媒として用いた場合と同じ効果を得ることができる。

【0025】

工程（2）：次いで、本発明に係る樹脂複合材料の製造方法の工程（2）について説明する。上記工程（2）では、上記の工程（1）でイオン交換基導入剤で処理した樹脂基体を金属イオン含有液で処理する。この処理によって、樹脂基体表面上に金属イオンが導入される。工程（1）で樹脂基体表面上に導入されたイオン交換能を有する基が金属イオンとイオン交換反応を行うものと考えられる。

【0026】

金属イオン含有液としては、目的とする金属元素含有成分を構成する金属元素が金属イオンとして存在する溶液を用いればよい。例えば、金属を形成する場合

には、所望の金属イオンを含有する溶液を用いれば良く、合金を形成する場合には、合金を構成する全てまたは一部の金属成分の金属イオンを含有する溶液を用いればよい。なお、合金において、工程（2）で、合金を構成する一部の金属成分の金属イオンを含有する溶液が使用される場合には、後の工程（3）において残りの金属成分を含む溶液で処理することにより、所望の合金に転化されることとなる。また、金属酸化物または金属硫化物のような金属化合物を含む成分を形成する場合には、該金属化合物に含まれる金属成分の金属イオンを含有する溶液を用いればよい。

【0027】

金属イオンは液中で錯イオンであっても良く、この場合、錯イオンは錯陽イオンおよび錯陰イオンのいずれであっても良い。金属イオン含有液は、一般的には、水溶液として使用される。但し、使用する金属イオンによって、媒体がメタノール等の有機媒体、または水と有機媒体の混合媒体である有機溶液であってもよい。尚、必要に応じて、金属イオン含有液には、pHを維持するための安定剤や、更には金属イオンの沈殿防止のための錯化剤等を配合することができる。

本発明に使用できる金属イオン含有液に含まれる金属イオンとしては、先に例示した金属元素のイオンが挙げられる。

【0028】

金属イオンは、一般に金属化合物または金属塩として金属イオン含有液に配合される。使用される金属化合物または金属塩の種類については特に限定はなく、金属の種類に応じて、適当な可溶性の金属化合物または金属塩を用いればよい。例えば、蟻酸塩、酢酸塩、クロロ酢酸塩、またはシュウ酸塩等のカルボン酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、フッ化物、塩化物、臭化物、よう化物、硝酸塩、亜硝酸塩、炭酸水素塩、水酸化物、リン酸塩、亜リン酸塩、ピロリン酸塩、メタリン酸塩、セレン酸塩、チオシアン酸塩、テトラフルオロホウ酸塩、トリスエチレンジアミン塩化物、シアン化物、塩素酸塩、過塩素酸塩、臭素酸塩、過臭素酸塩、ヨウ素酸塩、過臭素酸塩等が挙げられるがこれらに限定されない。好ましくは、硫酸塩、塩化物、硝酸塩であり、より好ましくは硫酸塩である。

【0029】

金属イオン含有液における金属イオンの濃度は、通常、0.01~1モル/リットル程度が適当であり、0.03~0.1モル/リットル程度が好ましい。また、目的とする金属元素含有成分が合金や金属化合物の混合物等の複数の金属成分を含有する形態である場合には、最終形成物における金属成分のモル比に対応するモル比で金属イオンを含有する溶液を用いればよく、その場合には、これらの複数の金属イオンの合計濃度が上記した範囲となるようにすればよい。

【0030】

金属イオンを含有する溶液で樹脂基体を処理する方法は、特に限定的ではないが、通常は、工程(1)においてイオン交換基導入剤で処理した樹脂基体を金属イオン含有液に浸漬すればよく、この処理は、例えば、20~80℃程度、好ましくは25~60℃程度の温度において、例えば、1~10分程度、好ましくは3~5分程度行えばよい。また、樹脂基体を金属イオン含有液で処理した後に、必要に応じて水洗、乾燥等の処理を行うことができる。

【0031】

金属イオン含有液による処理の後に行われる工程(3)において、金属イオン含有液のpHは低下するので、水酸化物イオンの補充のために、金属イオン含有液のpHは、弱酸性~中性、具体的にはpH2~6程度、好ましくは3~4程度に調整することが適当である。

【0032】

工程(3)：次いで、本発明に係る樹脂複合材料の製造方法の工程(3)について説明する。工程(3)においては、上記の工程(2)で導入された金属イオンの転化処理を行うことによって、樹脂基体の表面に金属元素含有成分を形成させる。本願発明において「転化」とは、金属元素の結合状態を変えて元の状態と異なる結合状態にすることをいう。本願発明においては転化により金属元素含有成分が形成することを必要であり、金属元素含有成分を形成しない転化は本願発明でいう転化には包含されない。金属イオンの転化処理は、最終的に目的とする金属元素含有成分の種類に応じて行われる。例えば、工程(3)における転化処理は、金属元素含有成分が金属成分の場合は還元処理であり、金属硫化物成分の場合は硫化物含有溶液による処理であり、さらに、金属水酸化物成分の場合は水

酸化物含有溶液による処理が行われるが、これらに限定されるものではない。

【0033】

金属イオンの転化処理が還元処理である場合には、還元処理の方法は特に限定的ではなく、工程（2）における処理によって樹脂基体表面上に導入された金属イオンを還元して金属化できる方法であればどのような方法でもよいが、通常、還元剤を含有する溶液中に、工程（2）の処理をされた樹脂基体を浸漬する方法によって行う。

【0034】

樹脂基体表面上に導入された金属イオンの還元を用いる還元剤としては、該金属イオンを還元して金属を析出させることができるものであれば、特に制限なく使用できる。通常は、還元剤を含有する溶液は、水溶液として用いられる。この場合に用いる還元剤としては、例えば、水素化ホウ素ナトリウム、ジメチルアミンボラン（DMAB）、トリメチルアミンボラン（TMAB）、ヒドラジン、ホルムアルデヒド、およびこれらの各化合物の誘導体、亜硫酸ナトリウム等の亜硫酸塩、次亜リン酸ナトリウム等の次亜リン酸塩等を挙げることができるが、これらに限定されるものではなく公知の任意の還元剤が使用できる。水溶液中の還元剤濃度は、通常、0.0025～3モル／リットル程度、好ましくは0.01～1.5モル／リットル程度とすればよい。還元温度は、通常、20～90℃程度とし、好ましくは25～80℃程度とすればよく、処理時間は、1～10分程度、好ましくは3～5分程度とすればよい。

【0035】

また、還元剤として、セレン尿素、亜ヒ酸等、塩化アンチモン（III）、塩化テルルを用いることも可能であり、これらの還元剤を用いる場合には、酸性基に化学的に吸着された金属イオンが還元されると同時に、還元剤中の金属成分、即ち、セレン尿素を用いた場合にはSe、亜ヒ酸を用いた場合にはAsが、塩化アンチモン（III）を用いた場合にはSb、塩化テルルを用いた場合にはTeが還元された金属成分と金属化合物を形成することができる。セレン尿素、亜ヒ酸等の還元剤の使用条件も上記した各還元剤の場合と同様とすればよく、上記した各還元剤と併用することもできる。特に、セレン尿素を用いる場合には、他の

還元剤を共存させることによって、還元剤溶液中でのセレン尿素の安定性を向上させることができるので、他の還元剤を共存させることが好ましい。

【0036】

また、上記した還元剤を含有する水溶液を用いる還元処理では、十分な金属化が困難な場合には、より還元性の強い還元剤を含む有機溶剤溶液を用いて還元処理を行うこともできる。このような有機溶剤として使用することのできる還元剤の例としては、金属Li、Na、K等（溶剤：液体アンモニア、アミン類等）、トリアルキルアルミニウム（溶剤：ジオキサン、トルエン、テトラヒドロフラン等）、トリー n -ブチルスズ等の水素化スズ化合物（溶剤：エーテル系溶媒、ベンゼン、トルエン等）等を挙げることができる。これらの還元剤の有機溶剤溶液を用いて還元処理を行う場合には、還元すべき金属塩の種類に応じて、十分な金属化が行われるように、適宜、還元剤濃度、還元条件等を決めればよい。

【0037】

還元処理は金属イオンを導入された樹脂基体に電磁線を照射することによっても行うことができる。電磁線照射による還元処理は、電磁線の励起エネルギーを還元反応に利用し、導入された金属イオンから金属を析出させる工程である。還元処理に使用できる電磁線としては、金属イオンを還元できる励起エネルギーを有するものであれば任意の電磁線が使用できるが、紫外線が好ましい。電磁線の電力は、10W～10kWの間で使用できるが、処理時間の短縮から、100W～1kWが好ましい。電磁線の照射時間は30秒～1時間であるが、好ましくは1分から10分である。

必要に応じて、ガラスマスク等を装着して紫外線を照射することも出来る。ガラスマスクを装着した場合は、必要な部分のみを選択的に、金属イオンの還元をすることができる。マスクは、紫外線を通さないものであれば、どのようなマスクでも良い。

【0038】

金属硫化物成分を形成する場合には、工程（2）で金属イオン含有液による処理を行った樹脂基体が硫化物含有溶液で処理される。この処理で用いる硫化物含有溶液に含まれる硫化物としては、溶液中において硫化物イオンを生ずるもので

あれば、特に制限なく使用することができる。このような硫化物としては、例えば、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化アンモニウム等を好ましいものとして挙げるができる。

【0039】

硫化物含有溶液における硫化物の量は、一般には0.05～1.2モル/リットル程度とし、好ましくは0.1～0.5モル/リットル程度とする。硫化物濃度が0.05モル/リットルよりも少ない場合には、金属の硫化物を十分に析出させることが困難であり、一方、1.2モル/リットルを上回る濃度としても効果の向上が殆どなく、不経済となるので好ましくない。硫化物含有溶液は、水溶液でも、有機溶剤、および水と有機溶剤の混合物からなる溶液であってもよい。

【0040】

硫化物含有溶液のpHは、弱酸性からアルカリ性であればよく、好ましくは、pH4～11程度、特に好ましくは6～10程度に調整する。

硫化物含有溶液による処理は、通常、工程(2)において金属イオンが導入された樹脂基体を硫化物含有溶液中に浸漬する方法によって行えばよく、処理温度は、一般に20～80℃程度、好ましくは25～60℃程度とすればよい。処理温度が20℃よりも低い場合には、金属の硫化物の形成が不十分になりやすく、一方、80℃よりも高い場合には、溶液が不安定となるので好ましくない。処理時間は、通常、2～30分程度とすればよい。

【0041】

金属水酸化物成分を形成する場合には、工程(2)で金属イオン含有液による処理を行った樹脂基体を、水酸化物含有溶液で処理し、その後、熱処理を行うことにより、該樹脂基体に金属酸化物成分を形成させる。

この処理工程では、水酸化物としては、溶液中で水酸化物イオンを形成し得る化合物であれば任意の化合物を用いることができる。このような水酸化物としては、NaOH、NH₄OH、KOH等が挙げられる。

【0042】

水酸化物含有液における水酸化物の濃度は、一般的には0.025～1.2モル/リットル程度、好ましくは0.1～5モル/リットル程度とすればよい。水酸

化物濃度が低すぎる場合には十分に水酸化物が形成されず、一方、水酸化物濃度が高くなりすぎると樹脂が劣化する場合があるので好ましくない。水酸化物含有溶液は、水溶液でも、有機溶剤、および水と有機溶剤の混合物からなる溶液であってもよい。

【0043】

水酸化物含有溶液による処理は、通常、工程（2）において金属イオンを導入した樹脂基体を水酸化物含有溶液に浸漬する方法によって行えばよい。処理温度は、一般に、10～80℃程度、好ましくは20～50℃程度とすればよく、処理温度が低すぎる場合には、金属の水酸化物の形成が不十分となりやすく、一方、処理温度が高くなりすぎると、樹脂が劣化する場合があるので好ましくない。処理時間は、通常、2～30分程度とすればよい。

【0044】

この様にして、水酸化物含有溶液で処理することによって、樹脂基体表面に金属水酸化物層が形成され、その後、熱処理を行って脱水することにより、該樹脂基体に金属酸化成分が形成される。熱処理の方法は、樹脂の耐熱性とも関係するが、樹脂の劣化が生じない範囲で高温にすることが好ましい。例えば、エポキシ樹脂系の樹脂基体の場合には、80～150℃程度で加熱することが好ましく、ポリイミド系の樹脂基体の場合には、80～180℃程度で加熱することが好ましい。加熱時間は、通常、30～120分程度とすればよい。加熱雰囲気は、特に限定はなく、空気中で熱処理してもよいが、例えば、 Fe_3O_4 を形成する場合などには、酸化が進行しすぎないように、水素雰囲気等の還元性雰囲気下で加熱を行うことが好ましく、目的とする成分の性質に応じて、適宜加熱雰囲気を設定すればよい。

【0045】

【実施例】

硫酸を用いた非帯電性樹脂複合材料の製造

実施例 1

エポキシ樹脂製基体（日立化成社製）を、10Mの硫酸溶液に40℃にて15分間浸漬し、エポキシ樹脂表面にカチオン交換基であるスルホ基を導入した。そ

の後水洗し、0.05Mの硫酸銅溶液に25℃にて5分間浸漬し、銅イオンをエポキシ樹脂表面に導入した。次に、水洗後、0.005Mの水素化ホウ素ナトリウム溶液に10分浸漬し、導入した銅イオンを金属に還元させた。この時の基体表面における抵抗値は、 $1 \times 10^{10} \Omega / \square$ であった。銅の抵抗率は $1.67 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ であるから、樹脂複合材料の表面抵抗値/金属元素含有成分の抵抗率 $= 6.0 \times 10^{15} (1 / (\square \cdot \text{cm}))$ となる。

なお、本発明において使用される「表面抵抗値 (Ω / \square)」とは、測定する部分が、幅=1mm、長さ=5mmになるように導電性塗料を塗布し、導電性塗料を塗布していない部分(長さ5mmなる部分)で抵抗値Rを測定した場合、次式によって算出される。

$$\text{表面電気抵抗値} (\Omega / \square) = R (\Omega) \times \text{幅} (\text{mm}) / \text{長さ} (\text{mm})$$

実施例 2

エポキシ樹脂製基体(日立化成社製)を、12Mの硫酸溶液に60℃にて15分浸漬し、エポキシ樹脂表面にカチオン交換基であるスルホ基を導入した。その後水洗し、0.05Mの硫酸銅溶液に25℃にて5分浸漬し、銅イオンをエポキシ樹脂表面に導入した。次に、水洗後、乾燥した後、140Wの低圧水銀ランプより紫外線を1時間照射し銅を還元させた。この時の表面における抵抗値は、 $2 \times 10^{10} \Omega / \square$ であった。銅の抵抗率は $1.67 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ であるから、樹脂複合材料の表面抵抗値/金属元素含有成分の抵抗率 $= 1.2 \times 10^{16} (1 / (\square \cdot \text{cm}))$ となる。

【0046】

硫酸およびアルカリ溶液を用いた非帯電性樹脂複合材料の製造

実施例 3

ポリイミド樹脂製基体(東レ・デュポン社製)を、12Mの硫酸溶液に60℃にて4分浸漬した。その後水洗し、1Mの水酸化カリウム溶液に25℃にて2分浸漬した。その後水洗し、0.05Mの硫酸銅溶液に25℃にて5分浸漬し銅イオンをポリイミド樹脂表面に導入した。次に、水洗後、0.005Mの水素化ホウ素ナトリウム溶液に20分浸漬し、導入した銅イオンを金属に還元させた。この時の表面における抵抗値は、 $2 \times 10^7 \Omega / \square$ であった。銅の抵抗率は1.6

$7 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ であるから、樹脂複合材料の表面抵抗値／金属元素含有成分の抵抗率 $= 1.2 \times 10^{13} (1 / (\square \cdot \text{cm}))$ となる。

実施例 4

ポリイミド樹脂製基体（東レ・デュポン社製）を、14Mの硫酸溶液に50℃にて4分浸漬した。その後水洗し、1Mの水酸化カリウム溶液に25℃にて2分浸漬した。その後水洗し、0.05Mの硫酸銅溶液に25℃にて5分浸漬し銅イオンをポリイミド樹脂表面に導入した。次に、水洗後、乾燥した後、高圧水銀ランプより紫外線を25℃、1気圧、500Wにて5分照射し銅を還元した。この時の表面における抵抗値は、 $5 \times 10^7 \Omega / \square$ であった。銅の抵抗率は $1.67 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ であるから、樹脂複合材料の表面抵抗値／金属元素含有成分の抵抗率 $= 3.0 \times 10^{13} (1 / (\square \cdot \text{cm}))$ となる。

【0047】

アルカリ溶液を用いた非帯電性樹脂複合材料の製造

実施例 5

ポリイミド樹脂製基体（東レ・デュポン社製）を、2Mの水酸化カリウム溶液に25℃にて5分浸漬した。その後水洗し、0.05Mの硫酸銅溶液に25℃にて5分浸漬し、銅イオンをポリイミド樹脂表面に導入した。次に、水洗後、0.005Mの水素化ホウ素ナトリウム溶液に10分浸漬し、導入した銅イオンを金属に還元させた。この時の表面における抵抗値は、 $4 \times 10^9 \Omega / \square$ であった。銅の抵抗率は $1.67 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ であるから、樹脂複合材料の表面抵抗値／金属元素含有成分の抵抗率 $= 2.4 \times 10^{15} (1 / (\square \cdot \text{cm}))$ となる。

【0048】

実施例 6

ポリイミド樹脂製基体（東レ・デュポン社製）を、4MのKOH溶液に25℃にて5分浸漬した。その後水洗し、0.1Mの硝酸銀溶液に25℃にて5分浸漬し銀イオンをポリイミド樹脂表面に導入した。次に、水洗後、乾燥した後、140Wの低圧水銀ランプより紫外線を1時間照射し銀を還元させた。この時の表面における抵抗値は、 $1 \times 10^{10} \Omega / \square$ であった。銀の抵抗率は 1.59×10

$10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ であるから、樹脂複合材料の表面抵抗値/金属元素含有成分の抵抗率 $=6.3 \times 10^{15} (1 / (\Omega \cdot \text{cm}))$ となる。

【0049】

上述の実施例1~6の結果から明らかなように、イオン交換基導入剤で樹脂基体を処理し、次いで、金属イオン含有液で処理して金属イオンを導入し、該金属イオンを転化することにより、非帯電性を示す範囲の表面抵抗値を有し、極微量の金属元素含有成分を有する樹脂複合材料を得ることができた。

【0050】

【発明の効果】

以上、説明したように、本発明の樹脂複合材料は、従来困難であった、樹脂基体が本来的に有する低い導電率を一定以上にすることなく、樹脂基体の帯電を防止できる程度の極微量の金属元素含有成分を樹脂基体表面上に導入することが可能となった。これにより、該非帯電性樹脂複合材料は、帯電が原因となる、静電気による基体の損傷、基体上への塵や埃の付着等の弊害を防止できる。

また、前記非帯電性樹脂複合材料においては、樹脂基体表面上に存在する金属元素含有成分の基体への密着性が優れているので、一時的な帯電防止ではなく、永久的な帯電防止が可能となる。

また、イオン交換基導入剤で処理された樹脂基体の表面を金属イオン含有液で処理して金属イオンを導入し、該金属イオンを転化するという簡易な方法を採用することにより、上述の有用な非帯電性樹脂複合材料を簡易に製造することが可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非帯電性樹脂複合材料および該樹脂複合材料の製造方法を提供する。

【解決手段】 イオン交換基導入剤で処理された樹脂基体の表面を金属イオン含有液で処理して金属イオンを導入し、該金属イオンを転化することにより、従来困難であった、樹脂基体が本来的に有する低い導電率を一定以上にすることなく、樹脂基体の帯電を防止できる程度の極微量の金属元素含有成分を樹脂基体表面上に導入し、非帯電性樹脂複合材料を製造することが可能となった。該非帯電性樹脂複合材料は、帯電が原因となる、静電気による基体の損傷、基体上への塵や埃の付着等の弊害を防止できる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-370340
受付番号	50001568220
書類名	特許願
担当官	第三担当上席 0092
作成日	平成12年12月 8日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年12月 5日

出願人履歴情報

識別番号 [591138566]

1. 変更年月日 1999年12月 8日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都中央区東日本橋2丁目28番5号
氏 名 日本リーロナル株式会社

2. 変更年月日 2001年 8月21日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区三番町6番地3
氏 名 日本リーロナル株式会社